



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월25일

(11) 등록번호 10-1571660

(24) 등록일자 2015년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/42 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)

B01J 21/12 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7001326

(22) 출원일자(국제) 2009년06월09일

심사청구일자 2014년04월09일

(85) 번역문제출일자 2011년01월18일

(65) 공개번호 10-2011-0030618

(43) 공개일자 2011년03월23일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/004117

(87) 국제공개번호 WO 2009/152971

국제공개일자 2009년12월23일

(30) 우선권주장

08011154.5 2008년06월19일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

US6685900 B2

US20020028745 A1

US20070104623 A1

WO2007107371 A1

(73) 특허권자

우미코레 아게 운트 코 카게

독일 63457 하나우-볼프강 로텐바허 샤우체 4

(72) 발명자

프란츠 스테파니

독일 63457 하나우 하나우어 란트슈트라쎄 33체

셰체, 프랑크-발터

독일 63808 하이바흐 슈포나커백 3

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 13 항

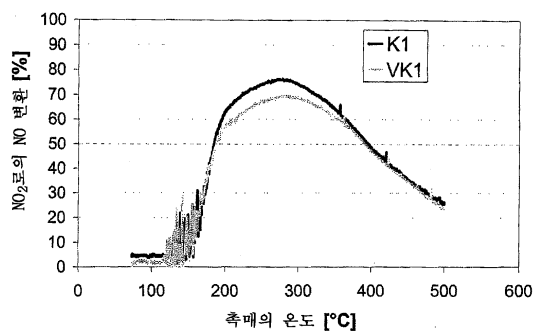
심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 디젤 차를 포함하는 상용 차량을 위한 산화 촉매

(57) 요약

백금, 활성 알루미늄 산화물 및 알루미늄-규소 혼합 산화물의 촉매적 활성 코팅과 기판을 포함하는 디젤 엔진들을 갖는 다용도 차량들의 배기 가스 정화를 위한 산화 촉매가 개시되어 있다. 두 개의 산화성 지지 재료들, 즉, 알루미늄 산화물 및 알루미늄-규소 혼합 산화물은 백금에 의해 촉매적으로 활성화되며, 백금의 대부분은 활성 알루미늄 산화물 상에 존재한다. 산화 촉매는 황 화합물들에 대한 높은 내독성과 함께 양호한 NO 산화율이 두드러진다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

비르츠, 앙케

독일 60594 프랑크푸르트 헤르데리히슈트라쎄 38

에스케 게랄트

독일 63543 노이베르크, 괴테슈트라쎄 41

명세서

청구범위

청구항 1

백금, 활성 알루미늄 산화물 및 알루미늄-규소 혼합 산화물로 구성되는 촉매적 활성 코팅과 기관을 포함하는 디젤 배기 가스 처리용 산화 촉매에 있어서,

상기 알루미늄 산화물 및 상기 알루미늄-규소 혼합 산화물은 백금에 의해 촉매적으로 활성화되고, 상기 촉매 내에 포함된 백금의 양 중 55 내지 95 wt%는 상기 활성 알루미늄 산화물 상에 존재하고, 잔여량의 백금은 상기 알루미늄-규소 혼합 산화물 상에 지지되며, 상기 알루미늄 산화물 및 상기 알루미늄-규소 혼합 산화물은 서로에 관하여 1:1.5 내지 1:4의 중량비로 존재하는 것을 특징으로 하는, 디젤 배기 가스 처리용 산화 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 알루미늄-규소 혼합 산화물은 상기 알루미늄-규소 혼합 산화물의 총 중량에 기초하여 5 내지 40 wt%의 SiO₂를 포함하는 것을 특징으로 하는, 디젤 배기 가스 처리용 산화 촉매.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 알루미늄-규소 혼합 산화물은 60 m²/g(BET)보다 많은 비표면적을 가지는 것을 특징으로 하는, 디젤 배기 가스 처리용 산화 촉매.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매의 백금 함량은 상기 촉매 기관의 체적에 기초하여 0.07 내지 7 g/l 사이인 것을 특징으로 하는, 디젤 배기 가스 처리용 산화 촉매.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 촉매는 백금 이외에 어떠한 다른 귀금속도 포함하지 않는 것을 특징으로 하는, 디젤 배기 가스 처리용 산화 촉매.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 상기 촉매는 이리듐, 루테튬 및 금으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 어떠한 귀금속도 포함하지 않는 것을 특징으로 하는, 디젤 배기 가스 처리용 산화 촉매.

청구항 7

제 4 항에 있어서, 상기 촉매는 희토류 금속 산화물을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는, 디젤 배기 가스 처리용 산화 촉매.

청구항 8

제 4 항에 있어서, 상기 촉매는 제올라이트 화합물들 및 4Å보다 큰 하부 채널 폭을 갖는 제올라이트 유사 재료들을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는, 디젤 배기 가스 처리용 산화 촉매.

청구항 9

디젤 엔진들을 갖는 차량들을 위한 배기 가스 정화 시스템으로서, 백금, 활성 알루미늄 산화물 및 알루미늄-규소 혼합 산화물로 구성되는 촉매적 활성 코팅 및 기관을 포함하는 산화 촉매가 미립자 필터의 상류에 배열되어 있는, 상기 배기 가스 정화 시스템에 있어서,

상기 산화 촉매에서, 상기 알루미늄 산화물 및 상기 알루미늄-규소 혼합 산화물은 백금에 의해 촉매적으로 활성화되고, 상기 촉매 내에 포함된 백금의 양 중 55 내지 95 wt%는 상기 활성 알루미늄 산화물 상에 존재하며, 잔

여량의 백금은 상기 알루미늄-규소 혼합 산화물 상에 지지되고, 알루미늄 산화물 및 알루미늄-규소 혼합 산화물은 서로에 관하여 1:1.5 내지 1:4의 중량비로 존재하는 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화 시스템,

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 미립자 필터는 금속 및 세라믹 관통 유동 필터 기관들, 소결된 금속 필터 본체들, 세라믹 또는 금속 발포 구조체들 및 세라믹 및 금속 편조 및 직조 구조체들의 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화 시스템.

청구항 11

디젤 엔진들을 구비한 차량들을 위한 배기 가스 정화 시스템으로서, 백금, 활성 알루미늄 산화물 및 알루미늄-규소 혼합 산화물로 구성되는 촉매적 활성 코팅 및 기관을 포함하는 산화 촉매가 SCR 촉매의 상류에 배열되는, 상기 배기 가스 정화 시스템에 있어서,

상기 알루미늄 산화물 및 상기 알루미늄-규소 혼합 산화물은 백금에 의해 촉매적으로 활성화되고, 상기 촉매 내에 포함된 백금의 양 중 55 내지 95 wt%는 상기 활성 알루미늄 산화물 상에 존재하며, 잔여량의 백금은 상기 알루미늄-규소 혼합 산화물 상에 지지되고, 알루미늄 산화물 및 알루미늄-규소 혼합 산화물은 서로에 관하여 1:1.5 내지 1:4의 중량비로 존재하는 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화 시스템.

청구항 12

디젤 배기 가스들을 처리하기 위한 방법에 있어서,

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 산화 촉매를 통해 배기 가스가 통과되는 것을 특징으로 하는 처리 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 산화 촉매의 입구에서의 상기 배기 가스의 온도는 항상 500℃보다 낮은 것을 특징으로 하는 처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 디젤 엔진들을 구비한 다용도 차량들을 위한 배기 가스 정화에 관한 것으로, 특히, 본 출원의 분야에 특히 적합한 산화 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디젤 산화 촉매들, 특히, Pt/알루미늄계 산화 촉매들은 종래 기술에 잘 알려져 있다. 이들은 디젤 배기 가스 내에 상당한 양들로 함유된 산소의 도움으로 디젤 엔진들의 배기 가스 내에 포함된 유해 가스들인 일산화탄소(CO) 및 탄화수소(HC)를 무해 화합물들인 CO₂ 및 수증기로 산화시키기 위해 사용된다. 일산화탄소(CO) 및 탄화수소(HC) 이외에도, 디젤 엔진들의 배기 가스는 또한 질소 산화물(NOx) 및 미립자들을 포함하며, 이들은 너무 낮은 온도들에서의 불완전 연소로부터 초래되고, 주로 이런 잔류물들로서 존재하며, 때때로 유기적으로 결집한다.

[0003] 다용도 차량들, 예를 들어, 시내 버스들, 청소 트럭들, 건설 및 농경 기계류는 종종 디젤 자동차들과는 근본적으로 다른 구동 루틴으로 사용된다. 이는 매우 더 낮은 배기 가스 온도들 및 다른 배기 가스 조성들을 갖는 상이한 배기 가스 프로파일을 초래한다. 예로서, 디젤 자동차 배기 가스들에 비해, 질소 산화물 함량이 매우 더 낮지만, 미립자 배기물들의 비율은 때때로 현저히 증가된다. 디젤 자동차들의 배기 가스와 유사하게, 다용도 차량들의 배기 가스는 디젤 연료 내의 황 함유 오르가닐(organyls)의 연소로부터 초래되는 미량의 황 산화물(SOx)을 더 포함한다. 황 산화물은 활성 백금 중심체들에 화학흡착되어 원하는 촉매 변환들에 대해 이들을 차단하기 때문에 촉매 독물(catalyst poison)로서 작용한다. 디젤 차량에서, 이런 독물들은 농후 상태에서 구동하고 배기 가스 온도들을 400℃를 초과하여 증가시켜 열적 탈착을 초래시킴으로써 주기적으로 제거된다. 유사

한 방법에서, 디젤 자동차에서, 미립자 필터의 능동적 재생이 또한 때때로 수행되며, 이에 의해, 필터에 퇴적된 매연(soot) 입자들은 배기 가스 내에 포함된 산소와 함께 촉매적으로 연소된다. 이러한 방법은 다른 형태들을 위해서도 사용될 수 있지만, 이는 특히 미립자 필터가 벽 유동 미립자 필터인 경우에 적용될 수 있다.

[0004] 다수의 다용도 차량 용례들에서, 능동적 열적 탈황 및 능동적 미립자 필터 재생은 배기 가스 온도가 너무 낮기 때문에 불가능하다. 다용도 차량들의 전형적 구동 프로파일에 기인하여, 이들은 일반적으로 추가적인 가열 조치들이 없이는 적용될 수 없으며, 이러한 추가적 가열 조치들은 허용불가능한 연료 소비의 증가를 초래한다. 따라서, 다용도 차량들을 위한 배기 가스 정화 시스템들은 황 내독성(poisoning-resistant) 배기 가스 정화 유닛들을 구비하여야 하며, 이는 기능성을 유지하기 위해 능동적 미립자 필터 재생이나 특수한 탈황 조치들을 필요로 하지 않고 CO, HC 및 미립자 배기물들을 효과적으로 제거한다.

[0005] EP-B-0 341 832호에 따른 산화 촉매와 미립자 필터의 조합은 개방 미립자 필터 기관이 사용되는 한, 원론적으로 이에 적합하다. 이때, 미립자 필터 재생은 필터 천 내에 퇴적된 매연 입자들을 상류 산화 촉매에 의해 생성되는 NO₂와 반응시킴으로써 현장에서(in situ) 수행되게 된다. 알루미늄 산화물 상에 지지된 백금을 포함하는 산화 촉매들이 통상적으로 사용된다. 또한, EP-A-1 147 801호는 NO₂를 생성하는 산화 촉매 내의 백금을 위한 지지 재료로서 약 5wt%의 이산화규소로 안정화된 알루미늄 산화물의 적합성을 개시하고 있다.

[0006] 예로서, 알루미늄 산화물, 알루미늄-규소 혼합 산화물, 세륨 산화물 또는 제올라이트 같은 하나 이상의 지지 산화물 상에 균질하게 분포된 백금을 포함하는 종래 기술에 따른 산화 촉매들은 HC, CO 및 NO에 대해 양호한 산화 성능들을 가지며, 종종 현저한 열적 노화 안정성들이 두드러진다. 그러나, 이들은 황 산화물에 의해 오염되기 쉬우며, 그래서, 그 장기적 사용을 위해서는 열적 탈황이 불가피하다. 이 때문에, 이들은 상술한 배기 가스 프로파일을 갖는 다용도 차량들에서는 만족스러운 결과들로 사용될 수 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 낮은 배기 가스 온도들에서도 높은 NO 산화율과, 양호한 장기 안정성과, 황 화합물에 대한 뛰어난 내독성이 나타나는, 디젤 엔진들에 의해 구동되며 미립자 필터들을 가지는 다용도 차량들을 위한 산화 촉매를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] NO를 NO₂로 산화시키는 기능과, 황 산화물에 대한 내독성 사이에는 상충적 이해관계들이 존재하며, 그 이유는 NO_x 및 황 산화물(SO_x)의 산성 특성(acidic nature)에 있다. 양호한 NO 변환율들을 나타내는 촉매들은 일반적으로 약알칼리성 지지 산화물을 포함하며, 이러한 지지 산화물 상에는 황 산화물도 잘 화학흡착된다. 결과적으로, 예로서, 알루미늄 산화물 및/또는 희토류 안정화 알루미늄 산화물 상에만 지지된 백금은 SO_x에 대해 높은 친화도를 나타내며, 따라서, 높은 오염 민감성을 나타낸다. 약산성 지지 산화물, 예로서, 이산화규소 또는 알루미늄-규소 혼합 산화물 상에 백금이 균질하게 분포되어 있는 촉매들은 다른 한편으로 일반적으로 양호한 SO_x 내독성을 나타내지만, 장기 노화 조건들 하에서 단지 중간정도의 NO 변환율들만을 나타낸다.

[0009] 본 발명자들은 이제 놀랍게도 활성 알루미늄 산화물 및 알루미늄-규소 혼합 산화물로 구성되는 지지 산화물 재료들 사이에 촉매에 사용된 백금의 총량의 규정된 분포가 NO 산화 성능과 황 산화물에 의한 오염 민감성 사이의 상충적 이해관계에 대한 유리한 해결책을 도출한다는 것을 발견하였다.

[0010] 여기서, 용어 "활성 알루미늄 산화물"은 이하의 미세하게 분할된 재료들을 지칭한다: 활성 알루미나, 화성(pyrogenic) 알루미늄 산화물, α-알루미늄 산화물, δ-알루미늄 산화물, θ-알루미늄 산화물 및 특히, γ-알루미늄 산화물, 디아스포어(diaspore) 및 베이마이트(boehmite). 그러나, 용어 "활성 알루미늄 산화물"은 희토류들 또는 다른 산화물로 안정화되거나 도핑된 알루미늄 산화물이나 다른 산화물과 알루미늄 산화물의 고품질 용액들이나 균질하게 혼합된 산화물을 포함하지는 않는다.

[0011] 용어 "알루미늄-규소 혼합 산화물"은 이하의 미세하게 분할된 지지 산화물을 포함한다: 제올라이트들을 제외한, SiO₂ 프레임워크 구조 내의 3가 규소 원자들이 3가 알루미늄 원자로 대체된 알루미늄노실리케이트(텍토실리케이트); 상대 양이온(counter cation)으로서 알루미늄 이온을 갖는 기본 구조적 유닛들로서 테트라헤드랄 [SiO₄] 유닛들을 포함하는 네소-, 소로-, 사이클로-, 이노- 및 필로실리케이트; 기본 구조 유닛들로서 테트라헤드랄

[SiO₂] 유닛들 이외의 옥타헤드랄 [AlO₆] 및 가능하게는 [AlO₄]를 포함할 수 있는 이산화규소로 안정화된 또는 도핑된 알루미늄 산화물의 개념의 알루미늄 실리케이트; 알루미늄 산화물과 이산화규소의 균질 혼합된 산화물 및 고형물 용액; 상술한 화합물들의 혼합물.

[0012] 이러한 발견의 도움으로, 본 발명의 목적은 기관과, 백금, 활성 알루미늄 산화물 및 알루미늄-규소 혼합 산화물의 촉매적 활성 코팅을 포함하는 산화 촉매에 의해 달성되며, 이는 알루미늄 산화물 및 알루미늄-규소 혼합 산화물이 백금에 의해 촉매적으로 활성화되고, 촉매 내에 포함된 백금의 양 중 55 내지 95wt%가 활성 알루미늄 산화물 상에 존재하고, 잔여량의 백금이 알루미늄-규소 혼합 산화물 상에 지지되는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 촉매에서, 알루미늄 산화물과 알루미늄-규소 혼합 산화물은 서로에 관하여 1:1.5 내지 1:4의 정량비로 존재한다.

[0013] 바람직하게는, 본 발명에 따른 촉매 내의 알루미늄 산화물 및 알루미늄-규소 혼합 산화물은 서로에 관하여 1:1.5 초과 내지 1:4의 정량비로 존재한다. 본 발명자들에 의한 발견들에 따라서, 두 개의 산화성 지지 재료들 사이의 백금 분포의 특성은 주로 NO 산화 특성에 영향을 미치는 반면, 알루미늄-규소 혼합 산화물에 대한 알루미늄 산화물의 정량비는 주로 황 화합물에 대한 내독성에 영향을 미친다. 이는 본 발명에 본질적인 범위 한계들 내에서 최적으로 산화 촉매의 조성을 적응시키기 위해 활용될 수 있다. 따라서, 예로서, 디젤 미립자 필터를 수동적으로 재생시키는 관점에서 가능한 많은 NO₂를 이용할 수 있어야 하는 용례에 대해, 바람직하게는 촉매 내에 포함된 백금의 양 중 60 내지 80wt%, 특히 바람직하게는 70 내지 75wt%가 활성 알루미늄 산화물 상에 존재한다. 정화 대상 배기 가스가 또한 높은 SO_x 함량들을 가지며 그래서 특히 높은 내독성이 필요한 경우, 이때 알루미늄-규소 혼합 산화물에 대한 알루미늄 산화물의 비율은 1:2 내지 1:4의 범위 내에 존재하는 것이 바람직하다. 예로서, 양호한 연료품질을 사용한다고 보장한 상태에서- 배기 가스 내에 낮은 SO_x 함량들이 예상되는 경우, 이때, NO 산화 특성을 보장하기 위해 1:1.5 초과 내지 1:2.5의 알루미늄-규소 혼합 산화물에 대한 알루미늄 산화물의 정량비들이 바람직하며, 1:1.5 초과 내지 1:2의 정량비들이 특히 바람직하다.

[0014] 본 발명에 따른 촉매의 양호한 실시예에서, 알루미늄 산화물 상의 백금의 국지적 농도는 알루미늄-규소 혼합 산화물 상의 백금의 국지적 농도보다 적어도 2배만큼 높다. 바람직하게는, 알루미늄 산화물과 그 위에 적용된 백금의 총 중량에 기초한 혼합 산화물 상의 백금 농도는 알루미늄-규소 혼합 산화물과 그 자체의 총 중량에 기초하여, 알루미늄-규소 혼합 산화물 상에 적용된 백금의 농도보다 2배 내지 6배만큼 높다.

[0015] 또한, 알루미늄-규소 혼합 산화물 내의 이산화규소(SiO₂)의 함량은 본 발명에 따른 산화 촉매의 내독성에 영향을 미친다. 알루미늄-규소 혼합 산화물의 총 중량에 기초하여 5 내지 40wt%의 SiO₂를 포함하며 60 m²/g(BET)를 초과한 비표면적(specific surface area)을 갖는 넓은 표면적을 갖는 알루미늄-규소 혼합 산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 알루미늄-규소 혼합 산화물의 총 중량에 기초하여 5 내지 25wt%의 SiO₂를 갖는 알루미늄-규소 혼합 산화물이 바람직하다. NO₂ 형성 특성에 특정 관심이 주어지는 촉매의 구성들에서, 알루미늄-규소 산화물의 총 중량에 기초하여 5 내지 10wt%의 SiO₂를 가지며, 150 초과 내지 220 m²/g의 비표면적을 갖는 알루미늄-규소 혼합 산화물을 사용하는 것이 더욱 특히 바람직하다.

[0016] 본 발명에 따른 촉매에서, 목적을 달성하는 특성들을 얻기 위해, 알루미늄 산화물과 알루미늄-규소 혼합 산화물 이외에는 어떠한 추가적 산화성 지지 재료들도 필요하지 않다. 특히, 본 발명에 따른 촉매에서 추가적 염기성 산화물도 바람직하지 않으며, 그 이유는 이들이 황에 대한 내독성을 감소시키기 때문이다. 산화 촉매의 양호한 구성들은 희토류 금속 산화물이 없고, 특히, 세륨 산화물, 란타넘 산화물, 프라세오디뮴 산화물 및 네오디뮴 산화물이 없다. 또한, 촉매의 양호한 구성들은 어떠한 제올라이트 화합물들도 4 옹스트롬(Å)을 초과한 하부 채널 폭(lower channel width)을 갖는 어떠한 제올라이트형 재료들도 포함하지 않으며, 그 이유는 이런 재료들이 탄화수소를 점유하고 따라서, 특히 200°C 미만의 온도들에서 이들 통합된 탄화수소와 NO 또는 NO₂ 사이의 산화 환원 반응들에 의해 NO₂ 형성율을 부적합하게 감소시킬 수 있기 때문이다.

[0017] 본 발명에 따른 산화 촉매의 백금 함량은 바람직하게는 촉매 기관의 체적에 기초하여 리터당 0.07 내지 7 그램(g/l) 사이로 존재한다. 백금 함량은 촉매 기관의 체적에 기초하여 바람직하게는 0.15 내지 1.5 g/l 사이, 특히 바람직하게는 0.17 내지 0.7 g/l 사이에 존재한다. 다른 귀금속들, 특히, 팔라듐 및 로듐은 종종 촉매의 내독성 및/또는 NO 산화 거동에 유해한 영향을 미칠 수 있다. 이리듐, 루테튬 및 금도 촉매의 성능 특성들에 바람직하지 못한 영향을 줄 수 있다. 또한, 팔라듐 및/또는 로듐의 추가적 사용은 바람직하지 못한 추가 비용들

을 동반한다. 따라서, 본 발명에 따른 촉매는 그 양호한 실시예에서 백금을 제외한 어떠한 다른 귀금속도 포함하지 않으며, 특히, 팔라듐 및 로듐을 포함하지 않는다. 또한, 이리듐, 루테튬 및 금으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 어떠한 귀금속도 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0018]

종래 기술에 개시된 종래의 방법들 이외에, 백금은 또한 문헌에 공지된 주입(impregnation), 흡착, 침전 및 "초기 함침(incipient wetness)" 방법에 의해 촉매에 도입될 수도 있다. 바람직하게는, 백금은 알루미늄 산화물 및/또는 알루미늄-규소 혼합 산화물을 포함하는 코팅 현탁액 내에 적절한 수용성 전구체 화합물의 형태로 도입되고, 흡착 및/또는 침전에 의한 규정된 방식으로 지지 산화물 상에 고착된다. 백금이 본 발명에 따른 정량비들로 알루미늄 산화물 및 알루미늄-규소 혼합 산화물 상에 사전고착되어 존재하는 이런 방식으로 준비된 코팅 현탁액은 종래의 침지, 흡입 및 펄핑 방법들에 의해 세라믹 또는 금속 허니콤 본체 상으로, 또는, 바람직하다면, 금속 또는 세라믹 필터 본체에 그라인딩 및 도포된다. 본 발명에 따른 촉매를 완성하기 위해, 이런 방식으로 얻어진 코팅된 기관이 하소되고, 선택적으로, 형성 가스를 포함하는 분위기에서 열적으로 환원된다.

[0019]

생성된 촉매는 디젤 배기 가스들의 처리에 적합하며, 배기 가스의 처리는 본 발명에 따른 산화 촉매 위로 배기 가스를 통과시킴으로써 수행된다. 특히, 본 발명에 따른 촉매는 시내 버스들, 청소 트럭들 및 건설 및 농경 기계류 같은 다용도 차량들에 대해 흔한 경우인, 산화 촉매 입구에서의 배기 가스의 온도가 항상 500°C 미만인 경우의 디젤 배기 가스들의 처리에 적합하다.

[0020]

이 때문에, 본 발명에 따른 촉매는 디젤 엔진들을 갖는 차량들을 위한 배기 가스 정화 시스템 내의 미립자 필터의 상류에 배열되며, 미립자 필터는 금속 또는 세라믹 관통 유동 필터 기관, 소결 금속 필터체들, 세라믹 또는 금속 발포 구조체들 및 세라믹 및 금속 편조(knitted) 및 직조(woven) 구조체들의 그룹으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0021]

대안으로서, 본 발명에 따른 촉매는 디젤 엔진들을 갖는 차량들을 위한 배기 가스 정화 시스템 내의 SCR 촉매의 상류에 배열될 수 있다. 이러한 SCR 촉매에 의해, 필요시, 외부 소스로부터 배기 가스 시스템 내로 투입된 환원제의 도움으로 선택적 촉매 환원(SCR)에 의해 질소 산화물의 질소로의 환원(배기 가스의 "질소산화물 저감(denox)")가 수행된다. 암모니아 또는 암모니아를 방출하는 화합물, 예로서, 요소 또는 암모늄 카보네이트가 환원제로서 사용되는 것이 바람직하다. 선택적으로, 전구체 화합물로부터 현장에서 생성되는 암모니아는 역불균등화 반응(comproportionation reaction)에서 배기 가스로부터의 질소 산화물과 SCR 촉매 상에서 반응하여 질소와 물을 형성한다. 다용도 차량 용례들의 하부 기저 범위에서 예상되는 바와 같은 250°C 미만의 배기 가스 온도들에서의 SCR 촉매에 의한 질소산화물 저감 비율들은 SCR 촉매의 상류에 배열된 산화 촉매에 의해 0.3 내지 0.7, 바람직하게는 0.4 내지 0.6의 NO₂/NO_x 비율이 설정될 때 항상 특히 양호하다. 백금 함량, 알루미늄 산화물과 알루미늄-규소 혼합 산화물 사이의 백금 분포 및 알루미늄 산화물 : 알루미늄-규소 혼합 산화물의 정량비를 본 명세서에 특정된 한계들의 범주 이내로 적응시킴으로써, 본 발명에 따른 산화 촉매는 또한 이러한 용례를 위해 탁월하게 적응될 수도 있다.

도면의 간단한 설명

[0022]

몇몇 실시예들과 하기의 도면을 참조로 본 발명을 이하에 더욱 상세히 설명한다.

도 1은 SO₂를 함유하는 배기 가스 내에서의 합성 노화(ageing) 이후 종래 기술에 따른 촉매(VK1)에서의, 그리고, 본 발명에 따른 촉매(K1)에서의 NO의 NO₂로의 변환을 도시한다.

도 2는 신규 제조 상태(K1") 및 SO₂를 포함하는 배기 가스 내에서의 합성 노화 이후의 본 발명에 따른 촉매에서의 NO의 NO₂로의 변환을 도시한다.

도 3은 열수 분위기(hydrothermal atmosphere)에서의 합성 노화 이후 종래 기술에 따른 촉매(VK1')에서의, 그리고, 본 발명에 따른 촉매(K1')에서의 NO의 NO₂로의 변환을 도시한다.

도 4는 각각 SO₂를 포함하는 배기 가스 내에서의 합성 노화 이후에, 1:2의 알루미늄 산화물:알루미늄-규소 혼합 산화물을 갖는 본 발명에 따른 촉매(K2) 및 2.5:1의 알루미늄 산화물:알루미늄-규소 혼합 산화물을 갖는 비교 촉매(VK2)에서의 NO의 NO₂로의 변환을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023]

실시예 1

[0024]

본 발명에 따른 촉매는 1:2의 알루미늄 산화물:알루미늄-규소 혼합 산화물의 정량비로 제조되었다. 이 때문에, 알루미늄 산화물은 물에서 먼저 현탁되었다. 그후, 촉매 내에 도입될 백금의 양 중 절반이 종래의 수용성 백금 전구체 화합물을 현탁액에 주입함으로써 추가되었다. 이 현탁액에 알루미늄-규소 혼합 산화물(비표면적: ~212 m²/g(BET); 10wt% SiO₂)을 추가한 이후, 잔여량의 백금이 주입되었다.

[0025]

코팅 현탁액이 종래 기술에 따른 침지 방법에 의해 cm² 당 62개 셀들과, 0.17 mm의 벽 두께를 갖는 코디어라이트 허니콤 본체 상에 도포되었다. 코팅된 허니콤 본체는 건조되고 350℃에서 4시간 동안 하소되었다.

[0026]

이 방식으로 제조된 완성된 촉매는 허니콤 본체의 체적에 기초하여 0.883 g/l의 백금을 함유한다. 촉매 활성화도 및 내노화성의 연구들을 위해, 25.4 mm의 직경 및 76.2 mm의 길이를 갖는 세 개의 원통형 보어 코어들이 이로부터 형성되고, 이는 이하에서 참조번호들 K1, K1' 및 K1"로 지칭된다.

[0027]

비교예 1

[0028]

비교 연구들을 위해, 동일한 백금 함량(허니콤 본체의 체적에 기초하여 0.883 g/l의 백금)을 갖는 상업적으로 입수할 수 있는 디젤 산화 촉매가 사용되었으며, 이 촉매에는 백금의 총량이 5wt%의 SiO₂ 함량을 갖는 알루미늄-규소 혼합 산화물 상에 지지되어 있으며, 또한, 제올라이트 화합물들을 포함한다. 이 상용 디젤 산화 촉매도 cm² 당 62개 셀들과 0.17 mm의 벽 두께를 갖는 코팅된 코디어라이트 허니콤 본체의 형태였다.

[0029]

촉매 활성화도 및 내노화성의 연구들을 위해, 25.4 mm의 직경 및 76.2 mm의 길이를 갖는 두 개의 원통형 보어 코어들이 이 비교 촉매로부터 형성되고, 이는 이하에서 참조번호들 VK1 및 VK1'라 지칭된다.

[0030]

실시예 2

[0031]

본 발명에 따른 제2 촉매가 제조되었으며, 이는 허니콤 본체의 체적에 기초하여 단지 0.706 g/l의 백금만을 포함한다는 점만이 실시예 1의 촉매와 다르다.

[0032]

또한, 이하에서 참조번호 K2라 지칭되는 25.4 mm의 직경 및 76.2 mm의 길이를 갖는 원통형 보어 코어가 이 촉매로부터 형성되었다.

[0033]

비교예 2

[0034]

실시예들 1 및 2에 설명된 절차에 따라, 다른 비교 촉매가 제조되었다. 이는 0.706 g/l의 백금을 함유하며, 2.5:1의, 즉, 본 발명에 따르지 않은 알루미늄 산화물:알루미늄-규소 혼합 산화물의 정량비를 갖는다.

[0035]

또한, 이하에서 참조번호 VK2라 지칭되는 25.4 mm의 직경 및 76.2 mm의 길이를 갖는 원통형 보어 코어가 이 촉매로부터 형성되었다.

[0036]

노화

[0037]

보어 코어들의 NO 산화 특성들에 대한 연구 이전에, 이들-보어 코어 K1"을 제외하고, 신규 제조 상태에서 측정됨-이 특수 조건들 하에서 열적으로 예열되었고, 그에 의해, 합성 조건들 하에서 고의적으로 노화되었다.

[0038]

보어 코어들(K1, VK1, K2 및 VK2)은 질소 중에 10 vol% CO₂, 10 vol% O₂, 10 vol% H₂O, 85 vppm SO₂ 및 270 vppm NO로 구성되는 분위기(처리 유동(throughput flow): 15,000 h⁻¹)에서 350℃로 48시간 동안 처리되었다. 그에 의해, SO₂를 포함하는 연소 배기 가스 내에서의 일반적 활성화도 손실이 모사되었다.

[0039]

보어 코어들(K1' 및 VK1')은 질소 중에 10 vol% H₂O 및 10 vol% O₂를 포함하는 분위기에서 700℃로 16 시간의 기간 동안 처리되었다. 열수 분위기에서의 장기 사용 동안 촉매의 활성화도 손실이 이에 의해 모사되었다.

[0040]

다양한 노화 상태에서 NO 산화 성능의 시험

[0041]

모든 보어 코어들이 실험실 모델 가스 시스템 내에서 NO 산화 반응에서 그 촉매 활성화도에 대해 연구되었으며, 하기의 시험 조건들이 설정되었다.

시험 가스 조성	
CO [vppm]:	350
H ₂ [vppm]:	116
C1으로서의 HC [vppm]:	270
NO [vppm]:	270
O ₂ [vol%]:	6
H ₂ O [vol%]:	10
CO ₂ [vol%]:	10.7
시험 조건	
공간 속도 [h ⁻¹]:	50,000
잉여 공기 인자 λ:	1.377
T 구배	75-500°C; 15 k/min

[0042]

[0043]

도 1은 SO₂를 함유하는 배기 가스 내에서의 합성 노화 이후, 실시예 1의 본 발명에 따른 촉매(K1)와, 비교예 1의 종래 기술에 따른 비교 촉매(VK1)의 NO₂로의 NO 변환을 도시한다. 200과 400°C 사이에서, 본 발명에 따른 촉매는 종래 기술에 따른 촉매보다 매우 양호한 NO 산화율들을 나타낸다.

[0044]

도 2는 SO₂를 함유하는 배기 가스 내에서의 합성 노화 이후(K1) 및 신규 제조 상태(K1")에서의 실시예 1의 본 발명에 따른 촉매의 NO 변환율의 비교를 도시한다. SO₂를 함유하는 배기 가스에 대한 노출은 본 발명에 따른 촉매의 NO 산화 활성도에 실질적으로 어떠한 유해한 영향들도 갖지 않는다는 것을 명확히 관찰할 수 있다.

[0045]

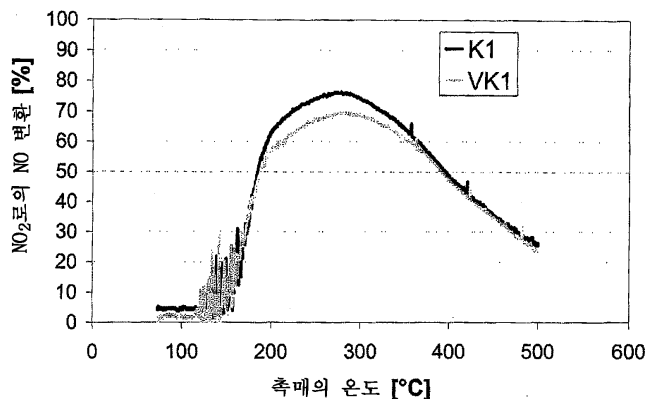
실시예 1의 본 발명에 따른 촉매의 장기 안정성을 시험하기 위해, 열수 조건들하에서의 합성 노화 이후 비교예 1의 비교 촉매(VK1')와 K1'의 NO 활성도들이 또한 연구되었다. 도 3은 그 결과를 도시한다. 본 발명에 따른 촉매는 또한 200과 400°C 사이의 온도 범위에서 NO 산화 활성도의 개선된 장기 안정성을 나타낸다는 것을 명확하게 볼 수 있다.

[0046]

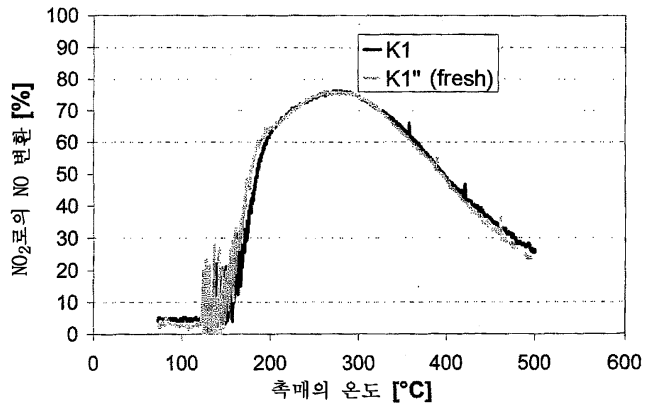
도 4는 지지 산화물의 정량비의 영향이 NO 산화 기능과 SO₂ 내독성 사이의 상충적 이해관계에 대한 효율적 해결책에 얼마나 큰 영향을 미치는지를 보여준다. SO₂를 포함하는 배기 가스 내에서의 합성 노화 이후, 1:2의 알루미늄 산화물:알루미늄-규소 혼합 산화물의 정량비를 갖는 실시예 2의 본 발명에 따른 촉매(K2)의 NO 산화 활성도가 2.5:1의 알루미늄 산화물:알루미늄-규소 혼합 산화물의 정량비를 갖는 비교예 2의 비교 촉매(VK2)의 것과 비교되었다. 비교 촉매에 잉여 알루미늄 산화물을 탑재한 이후, 잉여 알루미늄 산화물은 NO 산화 기능의 극적 손실들을 초래하지만, 본 발명에 따른 촉매는 그 NO 산화 기능에 관하여 거의 손상되지 않은 상태로 SO₂를 포함하는 분위기에 대한 노출을 견딘다는 것을 명백히 알 수 있다.

도면

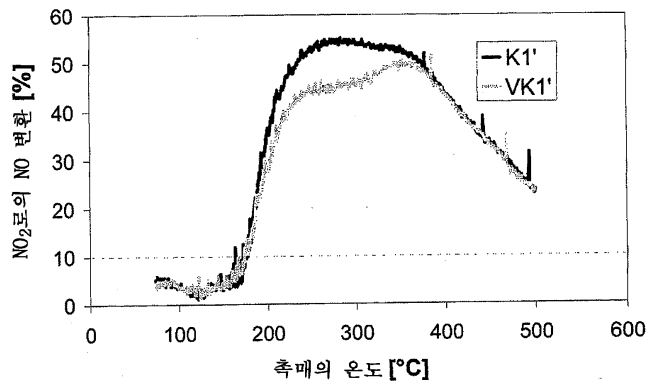
도면1



도면2



도면3



도면4

